

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-302648

(43)公開日 平成10年(1998)11月13日

(51)Int.Cl.⁶
H 01 J 11/02
C 03 C 3/083
17/23
C 23 C 14/10
16/40

識別記号

F I
H 01 J 11/02
C 03 C 3/083
17/23
C 23 C 14/10
16/40

B

審査請求 未請求 請求項の数 3 O.L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-112288

(22)出願日 平成9年(1997)4月30日

(71)出願人 000000044
旭硝子株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(72)発明者 前田 敬
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地旭
硝子株式会社中央研究所内
(72)発明者 中尾 泰昌
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地旭
硝子株式会社中央研究所内
(74)代理人 弁理士 渡辺 望穂 (外1名)

(54)【発明の名称】 プラズマディスプレイ用ガラス基板

(57)【要約】

【課題】画像表示の輝度やコントラストが高く取れ、表示上で問題となる着色が少ないプラズマディスプレイ用ガラス基板を得る。

【解決手段】基板ガラス上に、 $A g^+$ イオンの基板ガラス表面への拡散を阻止しうる絶縁性の金属酸化膜を有するプラズマディスプレイ用ガラス基板。

【特許請求の範囲】

【請求項1】基板ガラス上に、 Ag^+ イオンの基板ガラス表面への拡散を阻止しうる絶縁性の金属酸化膜を有するプラズマディスプレイ用ガラス基板。

【請求項2】前記基板ガラスの組成が、

SiO_2	50～72重量%
Al_2O_3	0～15重量%
R_2O	6～24重量%
$\text{R}'\text{O}$	6～24重量%

(ここでRは、Li, NaおよびKからなる群から選ばれる少なくとも1つを表わし、R'はMg, Ca, Sr, BaおよびZnからなる群から選ばれる少なくとも1つを表わす。)である請求項1記載のプラズマディスプレイ用ガラス基板。

【請求項3】前記絶縁性の金属酸化膜が、 SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 および TiO_2 からなる群から選択される少なくとも1つである請求項1または2記載のプラズマディスプレイ用ガラス基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プラズマディスプレイ用のガラス基板に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、プラズマディスプレイ用のガラス基板としては、1.5～3.5mmの厚さの板状に成形されたソーダライムシリケートガラス、もしくは、より高歪点のガラスが用いられている。通常は、大量生産に向け、平滑性に優れたフロート法によって基板ガラスは成形される。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】フロート法では、ガラス表面は成形過程で水素雰囲気にさらされるため、ガラス表面に数ミクロンの還元層が生成する。そのため、プラズマディスプレイの製造工程において、基板ガラス表面に透明電極を介して銀を電極として塗布、焼成すると、銀イオンが透明電極を拡散で透過してガラス面に至り還元層によって還元され、金属銀のコロイドを生成することを本発明者等は知見した。この銀コロイドによって、基板ガラスは黄色く着色し、画像表示の輝度やコントラストを向上する上で障害となる。また、パネル全体が黄色く着色して見えるため、商品価値を下げるという問題があることがわかつた。

【0004】電極としての銀ペーストが基板ガラスを着色してしまうという問題は、実公平6-34341号公報に記載されるように、自動車のリヤウインドガラスに設けられるデフロースター用の銀電極がガラス基板を着色する現象では知られており、この対策として銀電極と基板との間に塗布される着色セラミック層中に金属粉である還元剤を入れ、銀ペースト中の銀がイオン化するのを防止して銀が着色セラミック層中を拡散することを防

いでガラス基板の着色を防止する方法が知られている。

【0005】このような方法は高精度の平滑性が要求されるプラズマディスプレイ用ガラス基板に用いるのは適切でない。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の問題点を研究し、ガラス表面にある種の金属酸化物を保護膜として形成した基板を用いることにより、銀のコロイドによる黄発色を著しく低減できることを見出し本発明に至った。

【0007】すなわち本発明は、基板ガラス上に、 Ag^+ イオンの基板ガラス表面への拡散を阻止しうる絶縁性の金属酸化膜を有するプラズマディスプレイ用ガラス基板を提供する。

【0008】基板ガラス上に、絶縁性の金属酸化膜を介して銀を焼成してなる銀層を有し、基板表面の黄色度が b^* で15以下であるプラズマディスプレイ用ガラス基板を提供する。

【0009】ガラス基板上に銀を塗布し焼成する場合に、基板表面の黄色度が b^* で15以下とすることができる絶縁性の金属酸化膜を有するプラズマディスプレイ用ガラス基板を提供する。

【0010】ここで前記基板ガラスの組成が、

SiO_2	50～72重量%
Al_2O_3	0～15重量%
R_2O	6～24重量%
$\text{R}'\text{O}$	6～24重量%

(ここでRは、Li, NaおよびKからなる群から選ばれる少なくとも1つを表わし、R'はMg, Ca, Sr, BaおよびZnからなる群から選ばれる少なくとも1つを表わす。)であるプラズマディスプレイ用ガラス基板が好ましい。

【0011】前記絶縁性の金属酸化膜が、 SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 および TiO_2 からなる群から選択される少なくとも1つであるプラズマディスプレイ用ガラス基板が好ましい。

【0012】

【発明の実施の形態】以下に本発明を図面に示す好適実施例により説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0013】カラープラズマディスプレイのパネルは、図1に示される表示面側のガラス基板10と、図示していないが、これに対向する背面側のガラス基板がある。図示される表示面側のガラス基板上にはX電極5、 Y_n 電極6の2本の平行する表示電極が多数対形成されている。各表示電極は透明電極8とバス電極(金属電極)9から構成されている。この平行電極間に交流電圧を印加して面放電を行う。表示電極の上には誘電体層3と保護層(MgO)4が設けられる。一方図示していないが、これに対向する背面側のガラス基板上には表示電

極と直交する方向にアドレス電極を構成し、電極近傍に設けられた赤（R）緑（G）青（B）の蛍光体を一画素として発色させる。これらのプラズマディスプレイに用いられる電極は銀ペースト等の銀を主体とする電極が用いられる。図1に示される本発明のガラス基板10は、前面ガラス基板1と絶縁性の金属酸化膜2とで構成されている。

【0014】本発明のプラズマディスプレイ用ガラス基板は、上記の構成で説明されるパネル構造に限定されるものではなく、銀ペーストをその表面で焼成するものであれば良い。銀ペーストは図1に示すように、透明電極を介して基板上に形成されていてもよく、また、直接基板上に形成されていても良い。また図1に示される透明電極を有する表示面側のガラス基板のみならず、図示されない背面板用のガラス基板であってもよい。

【0015】基板ガラスの母組成については、重量%表示で実質的に SiO_2 50～72, Al_2O_3 0～15, R_2O 6～24, $\text{R}'\text{O}$ 6～24、（ここでRは、Li, NaおよびKからなる群から選ばれる少なくとも1つを表わし、R'はMg, Ca, Sr, BaおよびZnからなる群から選ばれる少なくとも1つを表わす。）であることが好ましい。

【0016】この組成範囲で、歪点が550°C以上であり、0～300°Cでの熱膨張係数が $70 \times 10^{-7} \sim 90 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ となるような基板ガラスが得られる。歪点が550°C以上のガラス基板は、プラズマディスプレイ用基板を製造する際の焼成工程で、不規則な熱変形や大きな熱収縮を生じにくいため好ましい。また、0～300°Cでの熱膨張係数が $70 \times 10^{-7} \sim 90 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ となるような基板ガラスは、プラズマディスプレイパネルの部材として通常用いられるガラスフリットと熱膨張係数が整合しているため、プラズマディスプレイパネルを製造する際に変形などの不具合を生じにくいで好ましい。

【0017】前面ガラス基板1は通常フロート法で還元雰囲気中で成形される。前面ガラス基板1上に設けられる絶縁性の金属酸化膜2は、本発明のプラズマディスプレイ用ガラス基板10において、 Ag^+ イオンが前面ガラス基板1表面へ拡散されるのを防ぐためのもので、例えば銀ペーストを銀電極として塗布し、580°Cで焼成した場合に前面ガラス基板1との間に絶縁性の金属酸化膜2があるので、 Ag^+ イオンの前面ガラス基板への拡散が制限されるため、金属銀 AgO がガラス表面に生成し、コロイドとなりガラス基板が黄色く発色するのを防止することができる。

【0018】 Ag^+ イオンの前面ガラス基板1表面への拡散を阻止しうる程度は、例えば、絶縁性の金属酸化膜2の表面に銀を塗布し、580°Cで1時間焼成した場合の色調変化が黄色度 b^* で15以下であるとして規定されることができる。

【0019】金属酸化膜としては、 SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 等が例示され、これらは単独でも混合物であってもよい。膜厚は特に限定されないが、厚いほど銀イオンの基板への拡散防止効果が高まる。プラズマディスプレイ用の表示面側のガラス基板10は透明性を要求されるため $10 \text{ \AA} \sim 100 \mu\text{m}$ さらには $100 \sim 2000 \text{ \AA}$ 程度が好ましい。

【0020】本発明のプラズマディスプレイ用ガラス基板10の製造方法は、フロート法等で製造された前面ガラス基板1上に、例えば、スペッタ法、CVD法、ディップ法、蒸着法等の公知の方法で絶縁性の金属酸化膜2を形成する。絶縁性の金属酸化膜2は前面ガラス基板1の表面上に直接形成してもよいし、必要により他の膜又は層を介して形成してもよい。プラズマディスプレイ用ガラス基板10としてこの絶縁性の金属酸化膜2上に直接又は誘電体層等の他の膜又は層を介して存在する銀が Ag^+ イオンとして前面ガラス基板1表面へ拡散されるのが防げるよう銀層と前面ガラス基板1との間に存在すればよい。

【0021】例えば前面ガラス基板1をアルコールを主体とする溶剤に水酸化シリコン、水酸化シリコンと水酸化アルミニウム又は塩化チタンを希釈した溶液中に浸漬し、引き上げた後焼成して酸化ケイ素膜、酸化ケイ素と酸化アルミニウムとの混合膜または酸化チタン膜を形成する。又は、 $1 \times 10^{-5} \text{ torr}$ 以下の圧力で二酸化ケイ素を蒸着源とし電子ビーム蒸着を行ない酸化ケイ素膜を形成する。

【0022】バス電極9である銀層の形成は、特に限定されないが、銀粉末70～80wt%フリット（低融点鉛ガラス）3～5wt%、オイルと樹脂を混合したビーグル27～15wt%等の組成の銀ペーストを所定の形状に塗布し、これを乾燥した後、所定温度、例えば500～600°Cで焼成することで透明電極8上にバス電極9を形成する。透明電極8は通常ITOやSnO₂でスペッタ法、CVD法、真空蒸着法、パイロゾル法、ゾルゲル法などにより厚さ $400 \sim 5000 \text{ \AA}$ に形成される。

【0023】

【実施例】以下に実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。フロート法で成形されたソーダライムシリケートガラスおよびPDP用ガラス基板表面にCVD法、スペッタ法およびディップ法によって SiO_2 膜を形成した。その後、ガラス表面の膜の上にスペッタ法で形成した 2000 \AA 厚のITOからなる透明電極を介して銀ペースト（ノリタケ社製、NP4002）を印刷し、580°Cで1時間焼成した。印刷面の反対面から観察したガラス表面の色調を市販の測色計によって測定した。ディップ法による SiO_2 膜はシリコンアルコキサイド水溶液に基板ガラスを浸漬、一定の速度で引き上げた後、400°Cで焼成

することにより形成した。結果を表1に示した。

【0024】表1の実施例1～5には、ガラス基板の組成、保護膜の形成方法、保護膜の厚みおよびコロイドによる基板表面の色調を示す。表1中の母ガラス組成は、表2に示す通りである。基板表面の色調は、C光源によるL* a* b* 表色系で表している。表1の例6および7は比較例であり、ガラス基板に何も膜を付けずに同様

の測定を行った結果を示している。これにより、本発明の実施例1～5では銀コロイド発色が抑えられ、比較例6および7に比較して黄色度を表すb*が小さくなっていることがわかる。

【0025】

【表1】

表 1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例6	比較例7
基板種	A	B	B	A	B	A	B
膜形成法	CVD法	CVD法	スパッター法	スパッター法	DIP法	—	—
膜組成	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	2SiO ₂ ・ZrO ₂	SiO ₂	—	—
膜厚(Å)	1000	1600	400	200	1000	—	—
a*	-2.8	-1.3	-0.6	-1.4	-4.3	-5.8	-3.4
b*	7.7	1.1	1.0	4.5	13.2	25.0	17.0
L*	80.3	79.8	79.2	78.2	78.0	77.5	77.9

【0026】

表 2

基板ガラス組成 (wt %)	A	B
SiO ₂	58	71.2
Al ₂ O ₃	7	1.8
CaO	5	8.7
MgO	2	4.2
SrO	7	
BaO	7.5	
ZrO ₂	3	
Na ₂ O	4	13
K ₂ O	6.5	0.7

【0027】

【発明の効果】本発明によれば、画素表示の輝度やコントラストが高くとれ、表示上で問題となる黄色の少ないプラズマディスプレイ用ガラス基板が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のプラズマディスプレイ用ガラス基板の断面図である。

【符号の説明】

1 前面ガラス基板

2 絶縁性の金属酸化膜

3 誘電体層

4 保護層

5 X電極

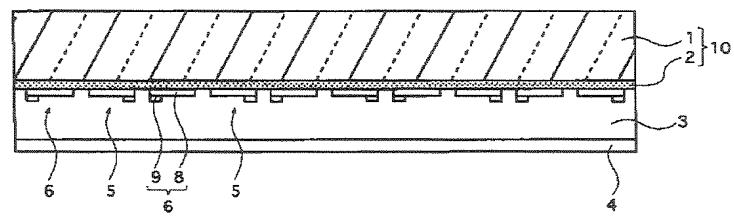
6 Yn電極

8 透明電極

9 バス電極(金属電極)

10 プラズマディスプレイ用ガラス基板

【図1】



フロントページの続き

(51) Int.C1. 6

識別記号

F I

H O 1 J 17/16

H O 1 J 17/16